



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105050962 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 11

(21) 申请号 201380073141. X

代理人 王达佐 王艳春

(22) 申请日 2013. 12. 13

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C02F 1/44(2006. 01)

13/719, 579 2012. 12. 19 US

C02F 103/08(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 08. 12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/074942 2013. 12. 13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/099649 EN 2014. 06. 26

(71) 申请人 洛克希德马丁公司

地址 美国马里兰州

(72) 发明人 小约翰·B·斯泰森

乔纳森·莫克里奥 艾伦·罗森温克

彼得·V·拜德沃斯

肖恩·P·弗菜明

亚伦·L·韦斯特曼

(74) 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理

有限责任公司 11204

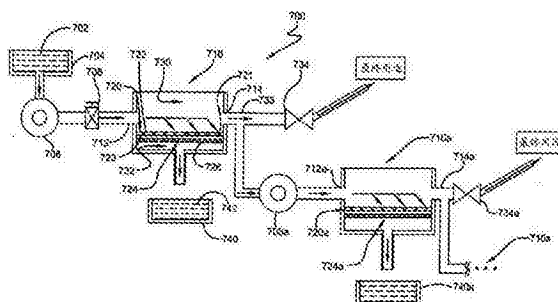
权利要求书2页 说明书10页 附图7页

(54) 发明名称

穿孔石墨去离子或脱盐

(57) 摘要

分离装置(700)和涉及的方法提供于错流布置中,其中,在错流布置中加压源沿着从进口到出口的、与一个或多个石墨烯片(722)基本平行的路径引导介质。介质(702)流过石墨烯膜中的多个穿设孔(721),而介质的剩余部分和介质中不被允许的成分从出口流出。衬片或支撑膜(724)可设置在石墨烯膜(722)下方。装置可应用于脱盐。



1. 一种从介质分离成分的方法,包括:

提供具有至少一个石墨烯层的初级片,其中,所述具有至少一个石墨烯层的初级片具有选择为允许介质通过但不允许所述介质中的选定成分通过的多个穿设孔;

将所述具有至少一个石墨烯层的初级片设置于初级室中,所述初级室具有初级进口、初级出口和初级下部流动路径;以及

对所述介质加压以使得所述介质以从所述初级进口到所述初级出口的、与所述具有至少一个石墨烯层的初级片基本平行的路径流动,所述介质流至所述具有至少一个石墨烯层的初级片的第一表面上,以使得所述介质的一部分通过所述多个穿设孔流至所述具有至少一个石墨烯层的初级片的第二侧,而所述介质的剩余部分和所述介质中不被允许的所述选定成分从所述初级出口流出。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,还包括:

将所述多个穿设孔设置在 0.6 到 1.2 纳米的范围内以用于钠和氯去离子的目的。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,还包括:

将所述多个穿设孔的尺寸设置成选择性地不允许选自由离子、粒子、分析物、气体和碳氢化合物构成的组中的任何选定成分。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,还包括:

将支撑膜设置在所述具有至少一个石墨烯层的初级片中与所述流动路径相反的一侧上,所述支撑膜选自由聚四氟乙烯、穿孔聚碳酸酯膜和烧结多孔金属构成的组。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,还包括:

将所述初级出口连接至次级分离装置。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,还包括:

提供所述次级装置,其中,所述第二装置包括具有至少一个石墨烯层的第二片,所述具有至少一个石墨烯层的第二片具有选择为允许来源于所述出口的所述介质通过但不允许所述介质中的选定成分通过的多个穿设孔;

将所述具有至少一个石墨烯层的第二片设置于第二室中,所述第二室具有相应的进口、出口和下部流动路径;以及

对从所述初级出口经由所述次级进口接收到的所述介质加压以使得所述介质以从所述次级进口到所述次级出口的、与所述具有至少一个石墨烯层的第二片基本平行的路径流动,所述介质流至所述具有至少一个石墨烯层的第二片的第一表面上,以使得所述介质的一部分通过所述多个穿设孔流至所述具有至少一个石墨烯层的第二片的第二侧,而所述介质的剩余部分和介质中不被允许的所述选定成分从所述次级出口流出。

7. 分离装置,包括:

至少一个室,具有进口、出口和下部流动路径;

至少一个石墨烯片,所述石墨烯片穿设有定尺寸为允许介质通过但不允许所述介质中的选定成分通过的孔,所述至少一个石墨烯片定位在所述至少一个室中;以及

所述介质的加压源,所述加压源连接至具有所述进口的所述至少一个室,所述加压源沿着从所述进口到所述出口的、与所述至少一个石墨烯片基本平行的路径引导所述介质,所述介质流至所述至少一个石墨烯片的第一表面上,以使得所述介质的一部分通过所述多个穿设孔流至所述至少一个石墨烯片的第二侧,而所述介质的剩余部分和所述介质中不被

允许的所述选定成分从所述出口流出。

8. 根据权利要求 7 所述的装置, 其中,

所述多个穿设孔定尺寸在 0.6 到 1.2 纳米范围内。

9. 根据权利要求 8 所述的装置, 还包括:

支撑膜, 所述支撑膜位于所述至少一个石墨烯片中与所述流动路径相反的一侧上, 所述支撑膜选自自由聚四氟乙烯、穿孔聚碳酸酯膜和烧结多孔金属构成的组。

10. 根据权利要求 7 所述的装置, 还包括:

附加室, 所述附加室串联接至所述至少一个室的所述出口, 其中, 所述附加室通过利用具有比所述至少一个室更小的孔径的、相对应的至少一个石墨烯片从所述介质逐渐移除特定成分。

11. 根据权利要求 7 所述的装置, 还包括:

附加室, 所述附加室串联接至所述至少一个室的所述出口, 其中, 所述附加室通过利用所述附加室中利用更具选择性的离子排斥的、相对应的至少一个石墨烯片而允许逐渐降低来自附加加压源的压力, 其中, 所述附加加压源连接至所述至少一个室的所述出口。

穿孔石墨去离子或脱盐

背景技术

[0001] 淡水资源变得越来越稀缺,许多国家都在寻求可将受到盐污染的水(最显著地为海水)转变成干净的饮用水的解决方案。

[0002] 用于水脱盐的现有技术分为四个大类,即蒸馏、离子过程、膜过程和结晶。这些技术中最有效和最常采用的是多级闪蒸(MSF)、多效蒸发(MEE)和反渗透(RO)。成本是所有这些方法的驱动因素,其中能量和资本成本均非常重要。RO和MSF/MEE技术均已得到了充分发展。当前,最佳的脱盐方案需要二至四倍的简单蒸发水所建立的理论最小能量极限,其中最小能量极限为3000焦耳/kg至7000焦耳/kg。蒸馏脱盐方法包括多级闪蒸、多效蒸馏、蒸汽压缩、太阳能增湿和地热脱盐。这些方法共享一个共同的途径,即改变水的状态以进行脱盐。这些方法使用热转移和/或真空压力以使盐溶液蒸发。然后水蒸汽液化并且作为淡水被收集。

[0003] 离子过程脱盐方法集中于与溶液中的离子的化学和电作用。离子过程脱盐方法的示例包括离子交换、电渗析和电容去离子。离子交换将固态的聚合物或矿物离子交换剂引入盐溶液中。离子交换剂与溶液中的期望离子结合使得它们可以被容易地过滤掉。电渗析为一个使用阳离子和阴离子选择性膜和电势以建立淡水和盐水溶液的交替通道的过程。电容去离子使用电势以将带电离子拉离溶液,并且在允许水分子通过的同时捕获离子。膜脱盐过程通过使用过滤和压力从溶液移除离子。反渗透(RO)是广泛适应的脱盐技术,其向盐溶液施加压力以克服离子溶液的渗透压力。该压力在离子被捕获的同时推动水分离通过穿孔膜进入淡水隔间,从而产生高浓度的盐水溶液。压力为这些途径的驱动成本因素,因为需要克服渗透压力以捕获淡水。

[0004] 结晶脱盐基于晶体优先在不包括离子的情况下形成的现象。通过产生结晶的水(或者作为冰或者作为甲醇),可将纯水与溶解的离子隔离开。在简单结冰的情况中,水被冷却至其冰点以下,由此形成冰。冰融化以形成纯水。甲烷水合物结晶过程使用穿过盐水溶液以形成甲烷水合物的甲烷气体,该过程发生在比水结冰更低的温度处。甲烷水合物上升(方便分离),然后被加热以分解成甲烷和脱盐的水。脱盐水被收集,而甲烷被回收。

[0005] 用于脱盐的蒸发和凝结通常被认为是能量高效的,但是需要集中热源。当在大范围中实现时,用于脱盐的蒸发和凝结通常与发电厂位于相同的位置,并且倾向于受到地理分布和大小的限制。

[0006] 电容去离子化未被广泛使用,可能是因为电容性电极易于与移除的盐缠绕并且需要频繁的服务。必需的电压倾向于取决于板之间的间隔和流速,并且该电压可能是危险的。

[0007] 反渗透(RO)过滤器广泛地用于水的净化。RO过滤器使用穿孔或半透的膜,该膜通常由醋酸纤维素或聚酰亚胺薄膜合成物制成并且通常具有1微米的厚度。这些材料是亲水的。膜常常螺旋缠绕成管状形状以便于操纵和膜的支撑。膜具有随机大小的孔分布,其中最大的孔足够小以允许水分子的通过但是不允许或阻止离子(诸如溶解在水中的盐)的通过。尽管典型的RO膜为一微米厚度,但是RO膜的固有随机结构限定水流过膜的长且曲折或弯曲的路径,并且这些路径的长度可能远大于一毫米。路径的长度和随机构造需要巨大

压力以在表面处将水分子与离子剥离并克服渗透压力使水分子移动穿过膜。因此,RO 过滤器是能量低效的。

[0008] 图 1 是 RO 膜 10 的截面的概念图示。在图 1 中,膜 10 限定上游表面 12 和下游表面 14,其中上游表面 12 面向上游离子水溶液 16。将在上游侧示出的离子选择为带一个正电荷的钠 (Na) 和带一个负电荷的氯 (Cl)。钠被显示为与四个溶解的水分子 (H₂O) 相关联。每个水分子包括一个氧原子和两个氢 (H) 原子。用于水在图 1 的 RO 膜 10 中流过的路径之一 20 被显示为从上游表面 12 处的孔 20u 延伸至下游表面 14 处的孔 20d。路径 20 被显示为卷绕的,但是不可能示出典型路径的实际弯曲性质。而且,显示为 20 的路径可被期望与多个上游孔和多个下游孔相连。穿过 RO 膜 10 的路径不仅是卷绕的,而且当一些孔被不可避免的碎片阻塞时它们还可随时间而改变。

[0009] 期望存在替换的水脱盐、去离子化或流体分离。

发明内容

[0010] 根据上文,本发明的第一个方面在于提供穿孔的石墨去离子或脱盐。

[0011] 本发明的另一个方面在于提供用于从介质中分离成分的方法,该方法包括提供具有被选择为允许介质通过但不允许介质中的选定成分通过的多个穿设孔的至少一个石墨烯层的初级片;将至少一个石墨烯层的初级片提供在初级室中,该初级室具有初级进口、初级出口和初级下部流动路径;以及对介质加压以使得介质在从初级进口到初级出口的、与至少一层初级石墨烯片基本平行的路径上流动,该介质流至至少一层初级石墨烯片的第一表面上以使得介质的一部分通过多个穿设孔流至至少一个初级石墨烯层的初级片的第二侧而介质的剩余部分和介质中不被允许的选定成分从初级出口流出。

[0012] 本发明的又一个方面在于提供分离装置,该分离装置包括至少一个室、至少一个石墨烯片、以及介质的加压源,其中,至少一个室具有进口、出口和下部流动路径,至少一个石墨烯片穿设有定尺寸为允许介质通过但不允许介质中的选定成分通过的孔,至少一个石墨烯片定位在至少一个室中,介质的加压源连接至具有进口的至少一个室,加压源沿着从进口至出口的、与至少一个石墨烯片基本平行的路径引导介质,介质流至至少一个石墨烯片的第一表面上以使得介质的一部分通过多个穿设孔流至至少一个石墨烯片的第二侧而介质的剩余部分和介质中不被允许的选定成分从第一出口流出。

附图说明

[0013] 图 1 是现有技术的反渗透 (RO) 过滤膜的截面的概念视图;

[0014] 图 2 是根据本公开的一方面的滤水器的概念视图,其中滤水器使用穿孔石墨烯片;

[0015] 图 3 是可在图 2 的布置中使用的穿孔石墨烯片的平面视图,其中示出了多个孔中的一个的形状;

[0016] 图 4 是穿孔石墨烯片的平面视图,示出了 0.6 纳米的穿孔或孔和穿孔间尺寸;

[0017] 图 5 是可与图 2 的穿孔石墨烯片结合使用的衬片的平面视图;

[0018] 图 6 是根据本公开的方面的水去离子过滤器的概念视图,其中水去离子过滤器使用多个穿孔石墨烯片以分离集中的离子;

[0019] 图 7 是总体上与图 6 的布置相对应的管道布置的简化图,其中穿孔石墨烯片螺旋形地缠绕和封闭在圆筒内;以及

[0020] 图 8 是根据本公开的方面的分离装置的概念视图。

具体实施方式

[0021] 图 2 是根据本公开的示例性实施方式或方面的基本脱盐、脱盐化或去离子化装置 200 的概念视图。在图 2 中,通道 210 将载离子水输送至安装在支撑室 214 中的过滤膜 212。载离子水例如可以是海水或微咸水。在一个示例性实施方式中,过滤膜 212 能够以已知的方式缠绕成螺旋形。流过图 2 的通道 210 的载离子水的流动力或压力可通过来自罐 216 的重力作用或通过泵 218 来提供。阀 236 和 238 允许了对于载离子水源的选择。在装置或布置 200 中,过滤膜 212 为穿孔石墨烯片。石墨烯是具有单原子层厚度的碳原子层,其键合在一起以限定片 310(如图 3 所示)。单石墨烯片的厚度为约 0.2 到 0.3 纳米 (nm)。多重石墨烯片可被形成,其具有更厚的厚度并且相应地具有更大强度。因为片是被生长或形成的,所以多重石墨烯片可设置成多层。或者多重石墨烯片可通过将一个片层叠或定位在另一个片的顶部来实现。对于本文中所公开的所有实施方式,可以使用单石墨烯片或多重石墨烯片。测试表明,因为自粘作用的结果,多层石墨烯保持了它们的完整性和功能。这提升了片的强度,并且一些情况下提升了流动性能。图 3 的石墨烯片 310 的碳原子限定由六个碳原子构成的六角环形结构(苯环),这形成碳原子的蜂窝晶格。间隙孔 308 在片中由每六个碳原子的环结构来形成,并且该间隙孔 308 跨度小于 1 纳米。事实上,技术人员会理解,间隙孔 308 被认为其最长尺寸的跨度是大约 0.23 纳米。因此,除非存在穿孔,否则孔 308 的尺寸和配置以及石墨烯的电子性质排除了任何分子横跨石墨烯厚度的运送。该尺寸太小,因此不足以允许水或离子通过。为了形成图 2 的穿孔石墨烯片 212,如图 3 所示,一个或多个穿孔被形成。典型的总体上或表面上呈圆形的孔 312 被限定为通过石墨烯片 310。孔 312 具有约 0.6 纳米的标称直径。选择 0.6 纳米直径以阻挡一般预期存在于盐水或微咸水中的最小离子(钠离子)。孔 312 的总体上呈圆形的形状受到如下事实的影响,即,孔的边缘部分地由石墨烯片 310 的六边形碳环结构限定的事实。

[0022] 孔 312 可通过选择性氧化制成,选择性氧化意味着暴露于氧化剂长达选定的一段时间。相信孔 312 也被激光钻孔。如在出版物 Nano Lett. 2008、卷 8、第 7 号、1965-1970 页中所述,最直接的穿孔策略是在升高的温下在含有稀氧的氩气处理石墨烯膜。如出版物中所述,20nm 至 180nm 范围的通孔是使用含有 350mTorr 氧的 1 个大气压 (atm) 氩气在 500℃ 下持续 2 小时来蚀刻在石墨烯中的。该文章合理地建议了,孔的数量与石墨烯片中的缺陷相关并且孔的大小与停留时间相关。这被认为是在包括单片或多重片的石墨烯结构中制造期望的穿孔的优选方法。结构可以是石墨烯纳米片和石墨烯纳米带。因此,期望范围的孔可通过较短的氧化时间形成。如 Kim 等人描述的另一种更相关的方法(见“大面积、半导电纳米穿孔石墨烯材料的制造与表征”, Nano Letters 2010、卷 10、第 4 号、2010. 3. 1、1125-1131 页)利用自组装聚合物,该自组装聚合物生成适于使用反应离子刻蚀图案化的掩模。P(S-blockMMA) 块共聚物形成 PMMA 柱阵列,PMMA 柱阵列形成重建后用于 RIE 的通孔。孔的图案非常密集。孔的数量和大小受 PMMA 块的分子重量和 P(S-MMA) 中 PMMA 重量百分率的控制。任一种方法都具有产生穿孔的石墨烯片的潜在可能性。

[0023] 如上所述,图 3 的石墨烯片 310 具有仅单个原子的厚度。因此,该片往往较柔软。石墨烯片的柔软性可通过将衬垫结构应用到片 212 或通过提供多于一个石墨烯片而得到改善。在图 2 中,穿孔石墨烯片 212 的衬垫结构(也被称为衬片)示出为 220。该实施方式中的衬垫结构 220 为穿孔的聚四氟乙烯(有时为聚四氟乙烷)片。结构 220 还可为穿孔的聚碳酸酯膜、纳米结构的碳、其他合适的聚合材料、或烧结的多孔金属。衬片的厚度可为例如从一百微米到一毫米(mm)。

[0024] 应注意,在图 2 的装置或布置中,通过路径 210 施加到穿孔膜 212 的载离子水的压力可由来自罐 216 的重力作用来提供,由此强调装置 200 的方面。也就是说,不同于 RO 膜,形成穿孔膜 212 的穿孔石墨烯片 312 是疏水性的,并且经过穿透的孔(图 3 的 312)的水不受到归因于变湿的引力的影响。而且,如上所述,经由石墨烯片 310 中的孔 312 的流动路径的长度等于片的厚度,即约 0.2 到 0.3nm。该长度远小于延伸通过 RO 膜的随机路径的长度。结果,需要非常小的压力来提供流体流动,或者相反地,在给定压力下的流动在穿孔的石墨烯片 310 中大得多。这又转化成用于离子分离的低能量需求。本领域技术人员知道,在 RO 膜中所需的迫使水克服渗透压力而通过膜的压力包括膜的加热而导致的摩擦分量。因此,必须施加至 RO 膜的一些压力未用于克服渗透压力,而是变成热。仿真结果表明,穿孔石墨烯片显著地减少了所需压力。此外,由于石墨化学上的和生物学上的中性引起减少的预处理和减少的污垢产生的能量节省还将产生显著的节约。如上所述,图 2 的石墨烯片 212(或等同地图 3 的石墨烯片 310)或多重石墨烯片中的穿孔 312 的尺寸被设定为不允许预期存在于源水中的最小离子通过。因此,大小等于或大于最小离子的任何离子将不通过穿孔的石墨烯片 212,并且预期这种离子可能积聚在石墨烯片支撑室 214 的上游侧 226。这种离子在上游“室”226 的积聚被称为“沉淀”,并且将最终减少水通过穿孔石墨烯片 212 的流动,由此倾向于致使其对去离子化无效。如图 2 所示,提供其它路径 230 和排出阀 232 以允许沉淀物的清除和排放。因此,图 2 的装置或布置 200 的操作可处于“分批”模式。分批操作的第一模式在载离子水通过路径 210 流动且排出阀 232 关闭以防止流动时发生。载离子水填充支撑室 214 的上游侧 226。水分子被允许流过图 2 的穿孔石墨烯片 212 并且经由衬片 220 到达支撑室 214 的下游侧 227。因此,去离子水积聚在下游部分 227 一段时间,并且可通过路径 222 排放至被示出为罐 224 的捕获容器内。最终,离子在支撑室的上游部分 226 的积聚或集中将倾向于减少水通过穿孔石墨烯片 212 的流动。为了清除积聚在上游室或侧 226 的集中的离子/水混合物,阀 232 被打开,从而在上游部分 226 重新填充来自罐 216 或泵 218 的载离子水的同时允许集中的离子/水混合物被清除。然后阀 232 关闭,并且另一个过滤周期开始。这导致去离子水的产生和去离子水在容器 224 中的积聚。

[0025] 图 4 是具有多个穿孔(例如,图 3 的穿孔)的石墨烯片的图示。图 4 的片限定了(3、4 或 5 个)孔。原理上,流速将与孔密度成正比。随着孔密度增大,通过孔的流动可变成“湍流”,这可能对给定压力下的流动带来不利影响。同时,随着孔密度增大,底部石墨烯片的强度可能局部地减小。在一些环境下,这种强度上的减小可导致膜的破裂。对于 0.6 纳米孔而言,孔之间的中心对中心间隔为 15 纳米的值被认为是接近最优。

[0026] 图 5 是可与图 2 的石墨烯片(或如果使用多重石墨烯片)一起使用的衬片结构的简化图示。在图 5 中,衬片 220 由聚四氟乙烯(也为聚四氟乙烷)的细丝 520 制成,这些细丝 520 被布置成规则的网格并且在它们的交错处结合或熔合。衬片 220 也可为穿孔聚碳酸

酯膜、纳米结构碳、其他合适的聚合材料,或烧结多孔金属。同穿孔石墨烯片一样,衬片的尺寸应该尽可能大以用于最大流,并与足够的强度相称。定向在相同方向上的彼此相邻的细丝 520 之间的间隔可标称地为 100nm,并且细丝可具有 40nm 的标称直径。石墨烯片的抗张强度很大,因此衬片中的相对大的未支撑区域不应当存在问题。

[0027] 图 6 是根据本公开的另一实施方式或方面的去离子或脱盐装置 600 的概念视图,在装置 600 中使用具有不同穿孔的多层石墨烯片。在图 6 中,与图 2 的元件相对应的元件由相同的参考字母数字表示。应理解,图 6 中的每个“层”可以为单石墨烯片或多重石墨烯片。在图 6 的支撑室 614 内,上游穿孔石墨烯片 612a 和下游穿孔石墨烯片 612b 分别将室划分成三个容积或部分,即上游部分或室 626a、下游部分或室 626b 和中间部分或室 629。每个穿孔的石墨烯片 612a 和 612b 与衬片相关联。更具体地,穿孔的石墨烯片 612a 由片 620a 加衬,并且穿孔的石墨烯片 612b 由片 620b 加衬。穿孔的石墨烯片 612a 和 612b 的穿孔彼此不同。更具体地,上游石墨烯片 612a 通过选择为不允许或禁止氯离子流过以及允许载钠离子水流过的孔 612ac 穿孔;这些穿孔标称直径为 0.9 纳米。因此,具有大于 0.9 纳米的有效直径的氯离子不能通过穿孔的石墨烯片 612a,而是保留在上游部分或室 626a 中。载钠离子水可经由穿孔的石墨烯片 612a 流入中间室 629。下游穿孔的石墨烯片 612b 通过选择为不允许钠离子流过并且允许水分子流过的孔 612bs 穿孔;这些穿孔标称直径为 0.6 纳米。因此,有效直径大于 0.9 纳米的氯离子不能穿过穿孔的石墨烯片 612 的孔 612ac,但是载钠离子水能够经由穿孔的石墨烯片 612a 的孔 612ac 流入中间室 629。钠离子不能穿过下游穿孔的石墨烯片 612b,因此留在或积聚在中间部分或室 629 中。至少没有氯离子和钠离子的水分子 (H₂O) 能够从中部分或室 629 流过穿孔的石墨烯片 612b 的孔 612bs 并且流入下游部分或室 626b,从这里开始可通过路径 222 和收集容器 224 收集去离子水。

[0028] 如同图 2 的去离子布置 200,图 6 的装置或布置 600 在去离子操作期间积聚或集中离子。然而,不同于图 2 的装置或布置,去离子装置 600 产生至少部分分离的离子集中。更具体地,通过载氯离子和钠离子的水的流动,装置 600 的上游部分或室 626a 积聚主要由氯离子构成的淤积物集中,并且中间部分或室 629 积聚主要为钠离子的集中。这些集中的离子可分别由清除连接 630a 和 630b 及其清除阀 632a 和 632b 的选择性控制进行分离地提取。更具体地,阀 632a 可被打开以允许集中的氯离子从上游部分或室 626a 流至被示为罐 634a 的收集容器,并且阀 632b 可被打开以允许集中的钠离子从中间部分或室 629 流至被示为罐 634b 的收集容器。理想地,清除阀 632a 在中间部分或室 629 的清除开始之前关闭,从而在穿孔的石墨烯片 612a 上维持一些压力以提供水经由穿孔的石墨烯片 612a 的流动来帮助从中间室 629 冲洗富有钠离子的淤积物。清除阀 632a 和 632b 在进行去离子之前关闭。清除和收集的集中的离子(转换成固体形式的钠和转换成气体形式的氯)具有经济价值。应该注意,海水包含足够量的铍盐,并且这些盐如果优先集中则对制药产业而言具有催化剂的价值。

[0029] 在图 6 中还示出了分别联通于流动路径 658 与上游部分或室 626a 和中间部分或室 626b 之间的错流阀 654a 和 654b。载有离子的未过滤的水 201 可通过打开阀 652 而引导至流经流动路径 658,或者去离子水 202 可通过操作泵 660 而从罐 224 提供。错流阀 654a 和 654b 分别与清除阀 632a 和 632b 同步地打开或关闭,以帮助从室清除淤积物。

[0030] 图 7 是根据本公开的一方面的去离子或离子分离布置的简化示意图。图 7 中,与

图 6 的元件相对应的元件由相同的参考字母数字表示。在图 7 中, 穿孔的石墨烯片 612a 和 612b 被卷成或螺旋缠绕成圆筒形, 并且分别插入到如 712a 和 712b 所示的壳体中, 如 RO 膜技术领域所公知。同样在其他实施方式中, 石墨烯片 612a 和 612b 可以为单石墨烯片或多重石墨烯片。并且在前述实施方式中, 多重片提高了它们的聚合强度和流动特性。

[0031] 本领域技术人员将理解, 除了氯和钠以外的离子可通过选择性穿孔的石墨烯片从水移除。

[0032] 图 8 是根据本公开的一方面的错流分离装置的简化视图。分离装置 (一般由数字 700 表示) 被配置为去离子、脱盐或以其他方式从另一个成分中分离所选的成分, 例如来自介质中的气体、微粒、溶解物、分子、和碳氢化合物或任何其他纳米尺寸或微米尺寸的成分。在本实施方式中, 未过滤的或预过滤的介质 702 提供在适当尺寸的容器 704 中。介质可构成包含待从另一个分离的成分的流体或气体或它们的组合。未过滤的介质 702 通过重力或其他方式输送至高压泵 706, 高压泵 706 沿着可具有或不具有阀 708 的管道或导管推进介质。如果阀 708 被提供并处于打开条件, 则未过滤的介质进入通常由数字 710 指示的错流室。室在一端处设置有错流进口 712 并在相反端处设置有错流出口 714。石墨烯膜 720 在室 710 中定位于比进口和出口相对较低的位置处。

[0033] 如前述实施方式, 石墨烯膜 720 (单片或多重片) 具有定尺寸为适于允许介质选定部分通过而不允许介质的其他部分通过的多个穿孔 721。通常, 用于气体分离的穿设孔径范围为从 0.2 到 0.6nm, 用于盐的穿设孔径范围为从 0.6 到 2nm, 以及用于碳氢化合物分子的穿设孔径范围为从 10 到 100nm。如前述实施方式, 膜 720 为键合在一起以限定片的碳原子的单原子层厚度层。单石墨烯片的厚度大约为 0.2 到 0.3 纳米 (nm)。膜具有暴露于介质的加压流的第一或顶表面 722 和与表面 722 相对的第二或底表面 723。前述实施方式中描述的石墨烯片的所有特征和属性均提供在本实施方式中。然而, 在本实施方式中, 孔的尺寸范围可为从 0.6 纳米的有效直径到 1.2 纳米的有效直径以适用于过滤或分离所提供的介质。换句话说, 孔中的一些可具有 0.6 纳米的直径, 一些可具有 0.9 纳米的直径, 并且其他可具有 1.2 纳米的直径。不同尺寸的孔的任何组合与比例均可被使用。就脱盐或去离子水的情况来说, 孔的这个范围被认为足以不允许大多数钠离子和氯离子通过石墨烯膜, 而允许水分子通过。在其他实施方式中, 对于错流几何状装置, 用于气体分离的穿孔直径范围为从 0.2 到 0.6nm, 用于盐分离的穿孔直径范围为从 0.6 到 2nm, 以及用于碳氢化合物分子分离的穿孔直径范围为从 10 到 100nm。根据介质的配置以及待不允许的成分, 可使用 0.2nm 和 100nm 之间的其他选定范围。此外, 可使用 0.2nm 到 100nm 范围内的特定直径范围。

[0034] 在一些实施方式中, 衬片或结构 (如支撑膜 724) 可设置在石墨烯膜 722 下方以用于膜的支撑。换句话说, 支撑膜 724 定位成与膜 720 的表面 723 相邻。衬垫膜穿设有基本上比孔 721 大的孔 726。支撑膜 724 可由聚四氟乙烯 (有时称为聚四氟乙烷) 构成。用于膜 724 的其他材料可以为穿孔的聚碳酸酯膜、纳米结构碳、其他合适的聚合材料或烧结多孔金属。

[0035] 随着石墨膜 720 通过插入并定位在室 710 中, 上部流动路径 730 被形成。上部流动路径允许加压的流体以与膜基本平行的方向从进口 712 向出口 714 流动。因此, 介质成切线地流动越过膜并且介质中具有通过多个孔 721 (如果设置有支撑膜 724 则通过支撑膜 724) 前行的部分进入石墨烯膜下方的下部流动路径 732。未流过孔的成分沿着可设置有阀

734 的管道 733 引导通过出口 714。未过滤的介质（被拒绝的成分）从阀引导至具体的最终用途。例如，如果水是介质，收集的钠和氯离子被收集以用于能量回收用途，例如，用于蓄电池组或任何其他应用。收集在下部流动路径中的纯化的介质随后被引导至容纳纯化的材料或介质 742 的收集容器 740。

[0036] 根据上述描述将理解，介质在与膜基本平行的方向（或换句话说，在与膜成切线指向的方向）上的加压的流动允许了介质流通过孔同时也允许收集的不被允许的材料移向出口。膜的这种“清洁”防止了不被允许的材料在膜上的结块或其他不希望的收集。这被认为有助于被允许的或纯化的材料 742 的流通从而被收集在容器 740 中。

[0037] 在一些实施方式中，装置 700 可包括任意数量的下游错流室 710，其中，每个室以及相关的部件设置有字母后缀。因此，流过室出口 714 的不被允许的流体材料被引导至次级高压泵 706a，其中次级高压泵 706a 将流体引导至通过与室 710 基本相同的方式构成的室 710a 中。因此，先前不被允许的成分和介质进一步被纯化以收集在容器 740a 中，而不被允许的材料经由出口引导至阀 734a，阀 734a 收集不被允许的材料以用于一些其他最终用途。例如，为除去所选特定尺寸的离子、分析物或粒子，第一室 710 及相关联的石墨烯片第一次暴露于介质，其中，第二室 710a 及相关联的石墨烯片具有较小的孔径和分布，而第一石墨烯片具有比第二室 710 及相关联的石墨烯片的孔径和分布更大尺寸的直径孔和分布。如果设置有附加室 710b-x，则附加室 710b-x 将会提供孔尺寸进一步减小的相对应的石墨烯片。换句话说，分阶段的错流室 710 可布置成使得分阶段的错流室 710 在第一室处具有较少的离子选择性并在下游室处具有逐步增多的离子选择性。因此，相信在每个增量的阶段需要更少的功或泵送力以获得用于介质过滤的期望水平。这对于使装置每一增加的脱盐梯级用低得多的所需能量提供极大改善的过滤而言是有益的。

[0038] 用于使载有不期望的离子的水 201 去离子方法包括对石墨烯片 310 穿设选择为允许水分子的通过但不允许不期望的离子中选定的的一种离子（例如 Na）通过的多个孔（如 312），从而生成穿孔石墨烯 212。可选择的，可提供如此穿孔的石墨烯片。对载有不期望的离子的水 201 加压（216、218）从而生成加压水。加压水施于穿孔石墨烯 212 的第一表面 212u，以使得水分子优先于离子流至穿孔石墨烯片的第二侧 212d。水分子 202 被收集在石墨烯片的第二侧 212d 处。在本方法的一个模式中，离子中选定的的一种离子是氯，用于不允许氯离子的孔具有标称为 0.9 纳米的直径，并且孔以十五纳米标称地间隔开。在本方法的另一个模式中，离子中选定的的一种离子是钠，用于不允许钠离子的孔具有标称为 0.6 纳米的直径，并且孔以十五纳米标称地间隔开。该方法可包括通过衬垫 220 加强穿孔石墨烯片 212 的步骤，其中，衬垫 212 可为聚四氟乙烯网格 520。

[0039] 用于使载有不期望的离子的水 201 去离子的方法包括对第一石墨烯片 612a 穿设选择为不允许不期望的离子中选定的的第一种离子（例如，氯）通过但允许载有不期望的离子中选定的的第二离子水分子通过的孔 312，其水中载有被选择的无用的离子的第二种离子（例如，钠），从而生成第一穿孔石墨烯片 612a。第二石墨烯片 612b 穿设有选择为允许水分子通过但不允许不期望的离子中选定的的第二种离子通过的多个孔，从而生成第二穿孔石墨烯片 612b，其中，孔具有比第一穿孔石墨烯片 612a 的孔小的直径。第一穿孔石墨烯片 612a 和第二穿孔石墨烯片 612b 并列，从而形成具有由第一穿孔石墨烯片 612a 限定的第一侧和由第二穿孔石墨烯片 612b 限定的第二侧的并置片、以及供液体在其之间流动的路径。

载有不期望的离子之水被施加到并置片的第一侧 612a, 以使得水分子优先于离子经由并置片 612a 和路径 629 流至并置片的第二侧, 从而产生名义上的去离子水。从并置片的第二侧 612b 收集名义上的去离子之水分子。

[0040] 水脱离子器包括穿设有定尺寸为允许水分子流但不允许特定类型的离子 (例如, 钠) 流动的孔 212 的石墨烯片 312。载有特定类型的离子之水被提供。路径 210、226、227 设置为用于经由穿设有孔 212 的石墨烯片的载有特定类型的离子之水流。在该脱离子器的特定实施方式中, 清除布置 220、232 联接至流的路径, 以将该流从穿设有孔 212 的石墨烯片转移走。

[0041] 分离器 600 包括穿设有定尺寸为允许水分子流但不允许第一类型的离子流的孔的第一石墨烯片 612a, 以及穿设有定尺寸为允许水分子流但不允许第二类型的离子流的孔的第二石墨烯片 612b, 其中第二类型的离子 (Na) 比第一类型的离子 (Cl) 小。源 210、216、218 提供载有第一或第二类型离子之水 201。路径 210、626a 被提供以用于将载有第一和第二类型离子之水 201 的流施加至穿设有定尺寸为不允许第一类型的离子流的孔的第一石墨烯片 612a。因此, (a) 第一类型的离子 (Cl) 积聚在穿设有定尺寸为不允许第一类型的离子流的孔的第一石墨烯片 626a 的上游侧 626a, 以及 (b) 载有第二类型离子 (Na) 之水经由穿设有定尺寸为不允许第一类型的离子流的孔的第一石墨烯片 626a 流至穿设有定尺寸为不允许第一类型的离子流的孔的第一石墨烯片 612a 的下游侧 629。分离器 600 还包括用于将载有第二类型离子之水的流施加至穿设有定尺寸为不允许第一类型的离子流的孔的石墨烯片 612b 的上游侧。因此, (a) 第二类型的离子积聚在穿设有定尺寸为不允许第二类型的离子流的孔的第二石墨烯片 612b 的上游侧 629, 以及 (b) 不含第一和第二类型离子之水流过穿设有定尺寸为不允许第二类型的离子流的孔的第二石墨烯片 612b。收集布置 222、224 被联接以接收不含第一和第二类型离子之水 202。进一步收集布置 630a、632a、634a; 630b、632b、634b 可设置为用于分离地收集离子的积聚。

[0042] 用于将载有不期望的离子的流体去离子的方法, 包括提供穿设有选择为允许流体通过但不允许不期望的离子中的至少一种离子通过的多个孔的至少一个石墨烯片; 将至少一个石墨烯片形成为圆筒形; 将圆筒形插入壳体; 对载有不期望的离子的流体加压从而生成加压的流体以流过壳体; 将加压的流体施加至圆筒形的穿孔石墨烯的第一表面, 以使得流体优先于离子流动至圆筒形的至少一个穿孔石墨烯的第二侧; 以及从至少一个石墨烯片的第二侧收集流体。该方法继续, 其中至少一种离子为氯, 并且用于拒绝氯离子的孔标称地为 0.9 纳米以及孔间距离标称地为 15 纳米。该方法进一步继续, 其中至少一种离子为钠, 并且用于拒绝钠离子的孔标称地为 0.6 纳米以及孔间距离标称地为 15 纳米。方法也可提供第二套至少一个石墨烯片, 其中至少一个石墨烯片具有选择为允许流体通过但不允许不期望的离子中的另一种或另外更多种离子通过的多个穿设孔; 将第二套至少一个石墨烯片形成为第二圆筒形; 将圆筒形插入第二壳体; 对来自壳体的、载有不期望的离子的流体加压从而生成加压的流体以流通过第二壳体; 将加压的流体施加至第二圆筒形的第二套穿孔石墨烯的第一表面, 以使得流体优先于离子流动至第二圆筒形的第二套上述至少一个穿孔石墨烯的第二侧。该方法继续, 其中用于拒绝不期望的氯离子的至少一个石墨烯片的穿设孔标称地为 0.9 纳米, 并且用于拒绝不需要的钠离子的第二套上述至少一个石墨烯片的穿设孔标称地为 0.6 纳米。该方法也可将第一壳体设置成比第二壳体离子排斥的选择性

小。

[0043] 流体去离子器包括穿设有定尺寸为允许流体流但不允许至少一个特定类型离子流的孔的至少一个石墨烯片的圆筒形、载有特定类型离子的流体源、以及用于载有至少一个特定类型离子的流体流通过穿设有孔的至少一个石墨烯片的圆筒形的路径。去离子器还可包括穿设有定尺寸为允许流体流但不允许另一特定类型的离子的孔的至少一个石墨烯片的第二圆筒形,其中第二圆筒形位于用于流体流的路径中。至少一个石墨烯片的圆筒形为卷曲的或螺旋形的。去离子器还包括与每个圆筒形以及用于流体流的路径相关联的清除阀以允许被圆筒形拒绝的集中的离子流至收集容器。

[0044] 流体去离子器也包括穿设有定尺寸为允许流体流但不允许包含于流体流中的至少一种特定类型的离子的孔的至少一个石墨烯片;承载至少一个石墨烯片的支撑室,支撑室具有容纳至少一个石墨烯片的上游部分;载有至少一种特定离子的流体源;用于载有至少一种特定类型离子的流体流通过穿设有孔的至少一个石墨烯片的路径;以及与上游部分相关联的清除阀,清除阀放置于打开位置以收集被至少一个石墨烯片拒绝的至少一种特定类型的离子。流体去离子器可包括支撑穿设有孔的至少一个石墨烯片的多孔介质。介质选自自由聚四氟乙烯、聚四氟乙烷、聚碳酸酯、纳米结构碳或烧结多孔金属构成的组。去离子器可提供穿设有定尺寸为允许流体流但不允许包含于流体流中的另一种特定类型的离子孔的第二至少一个石墨烯片,其中支撑室承载第二至少一个石墨烯片以使得在至少一个石墨烯片与第二至少一个石墨烯片之间形成中间室,并且去离子器还提供位于第二至少一个石墨烯片的下方的下游室以使得下游室收集不具有被石墨烯片被拒绝的特定类型离子的流体流。流体去离子器可具有第二清除阀,其中第二清除阀与中间室相关联,并且当被放置于打开位置时,第二清除阀收集被第二至少一个石墨烯片拒绝的另一特定类型的离子。去离子器也可包括与上游部分相关联的错流阀,清除阀和错流阀同时打开和关闭以帮助从支撑室中清除不被允许的类型离子。

[0045] 用于从介质分离成分的方法包括提供具有选择为允许介质通过但不允许介质中的选定成分通过的多个穿设孔的至少一个石墨烯层的初级片;将至少一个石墨烯层的初级片设置在初级室中。初级室包括初级进口、初级出口和初级下部流动路径。该方法通过对介质加压以使得介质在从初级进口到初级出口的、与至少一个石墨烯层的初级片基本平行的路径流动来继续,其中,介质流至至少一个石墨烯层的初级片的第一表面上,以使得介质的一部分经由多个穿设孔流至至少一个石墨烯层的初级片的第二侧而介质的剩余部分和介质中不被允许的选定成分从初级出口流出。该方法通过将多个穿设孔设置成 0.6 至 1.2 纳米的范围内以用于钠和氯去离子的目的来继续。该方法也可将多个穿设孔的尺寸设置为选择性地不允许选自自由离子、粒子、分析物、气体和碳氢化合物构成的组。该方法也将支撑膜设置在至少一个石墨烯层的初级片中与流动路径相反的一侧,支撑膜选自自由聚四氟乙烯、穿孔聚碳酸酯膜和烧结多孔金属构成的组。该方法还进一步提供将初级出口连接至次级分离装置并且提供次级装置,其中,次级装置包括具有选择为允许从出口接收到的介质通过但不允许介质中的选定成分通过的多个穿设孔的至少一个石墨烯层的第二片;将至少一个石墨烯层的第二片设置在第二室中,第二室具有相对应的进口、出口及下部流动路径;以及对从初级出口经由次级进口接收到的介质加压以使得介质在从次级进口到次级出口的、与至少一个石墨烯层的第二片基本平行的路径流动,介质流至至少一个石墨烯层的第二片的

第一表面上,以使得介质的一部分经由多个穿设孔流至至少一个石墨烯层的第二片的第二侧,而介质的剩余部分以及介质中不被允许的选定成分从次级出口流出。

[0046] 分离装置包括至少一个室、至少一个石墨烯片以及介质的加压源,其中,至少一个室具有进口、出口和下部流动路径,至少一个石墨烯片穿设有有定尺寸为允许介质通过但不允许介质中的选定成分通过的孔,至少一个石墨烯片定位在至少一个室中,介质的加压源连接至具有进口的至少一个室并且沿着从进口到出口的、与至少一个石墨烯片基本平行的路径引导介质,介质在至少一个石墨烯片的第一表面上流动以使得介质中的一部分经由多个穿设孔流至至少一个石墨烯片的第二侧,而介质的剩余部分以及介质中不被允许的选定成分从出口流出。装置还可包括尺寸在 0.6 到 1.2 纳米范围的多个穿设孔。支撑膜可设置在至少一个石墨烯片中与流动路径相反的一侧,其中,支撑膜选自聚四氟乙烯、穿孔聚碳酸酯膜和烧结多孔金属构成的组。装置可包括串联接至至少一个室的出口的附加室,其中,附加室通过利用对应的至少一个石墨烯片从介质中逐渐移除特定成分,其中该石墨烯片具有比之前的室更小的孔径。装置也可包括串联至至少一个室的出口的附加室,其中,附加室通过利用附加室中利用更多选择的离子排斥的相对应的至少一个石墨烯片允许逐渐降低来自附加加压源的压力。

[0047] 因此,可见通过上述结构和方法的使用,发明目的已满足。虽然依照专利法只详细出示和描述最佳方式和最优方案,但是应理解发明不仅限于此。所以,对发明真实范围和宽度的评价,应参考随附的权利要求书来进行。

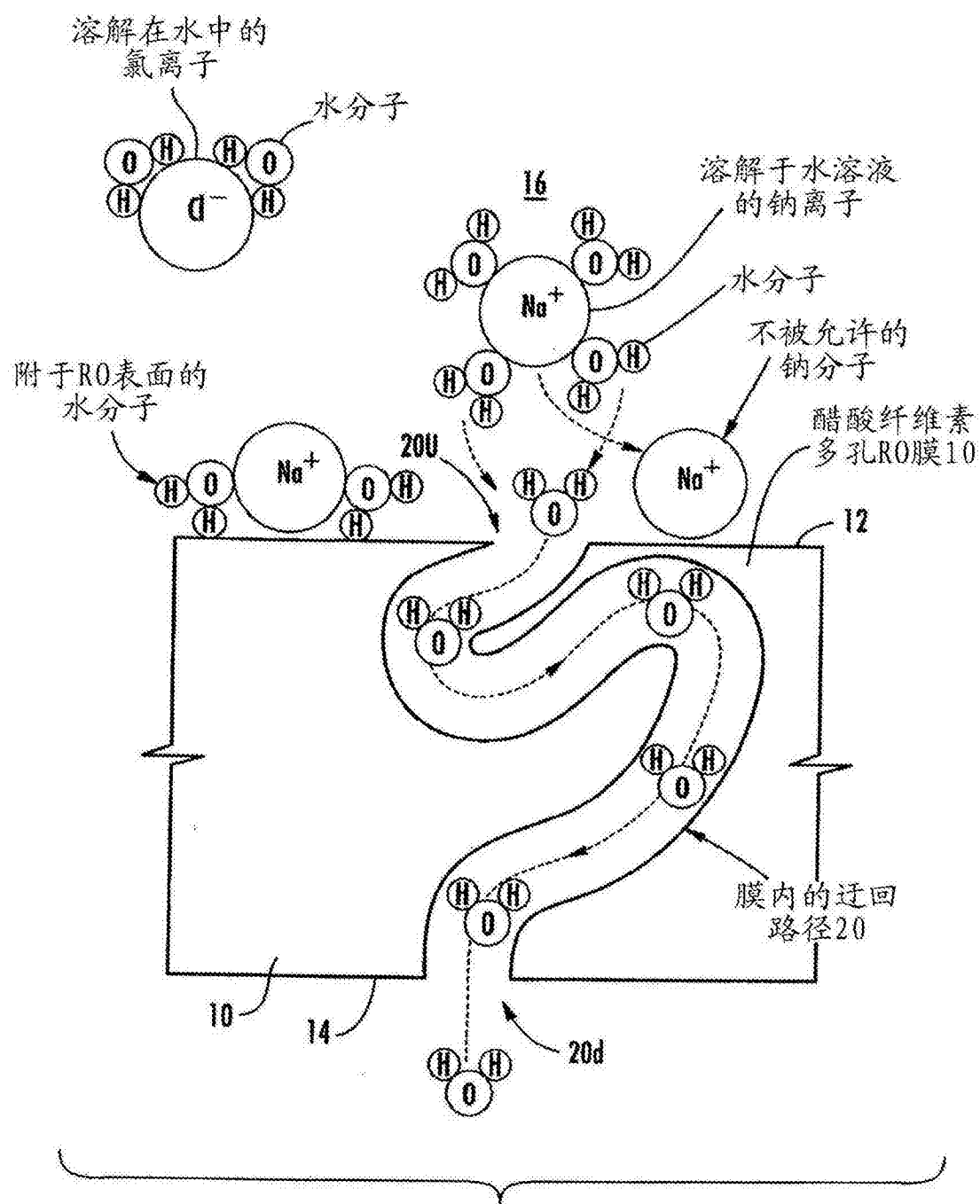


图 1

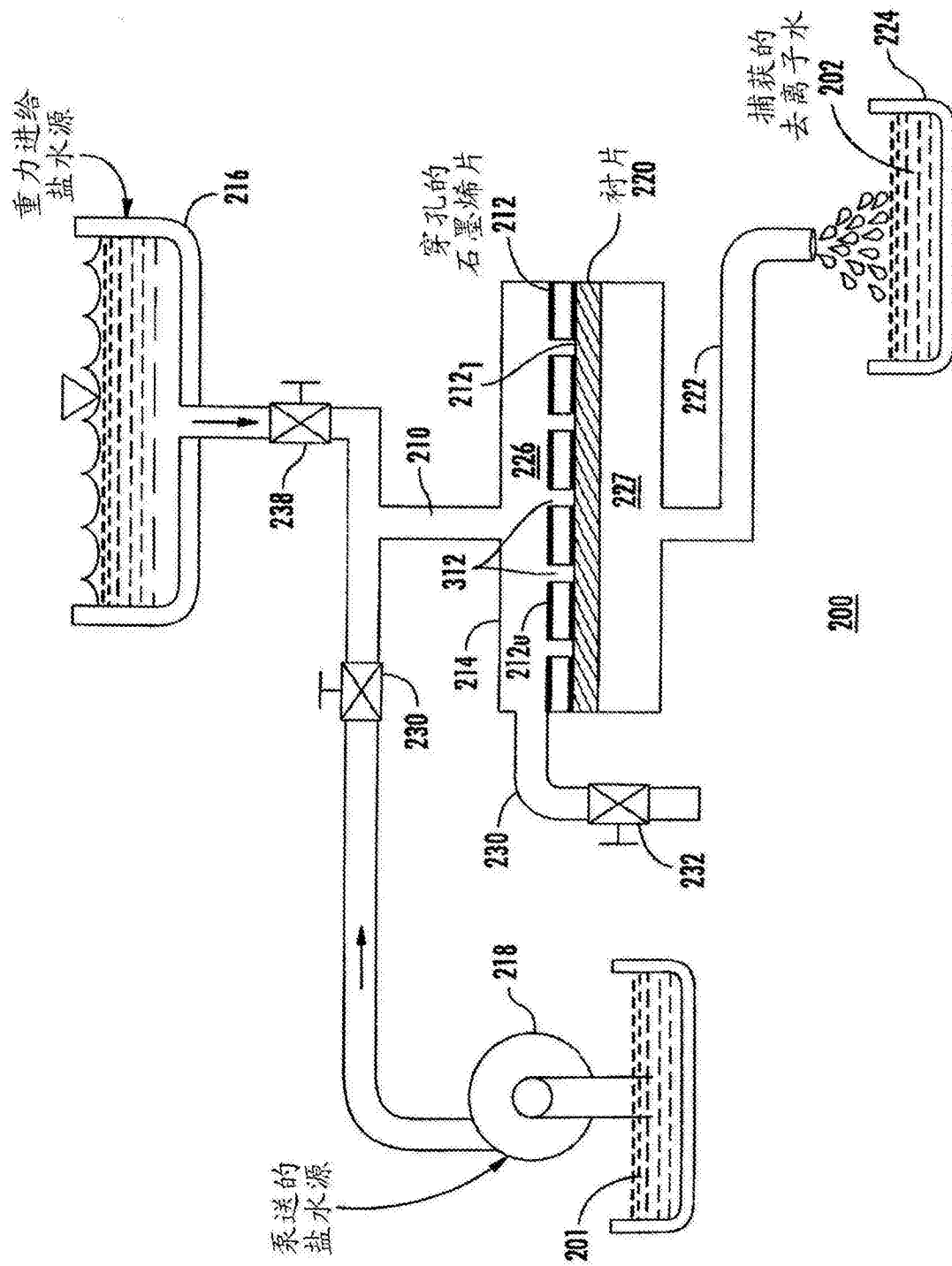


图 2

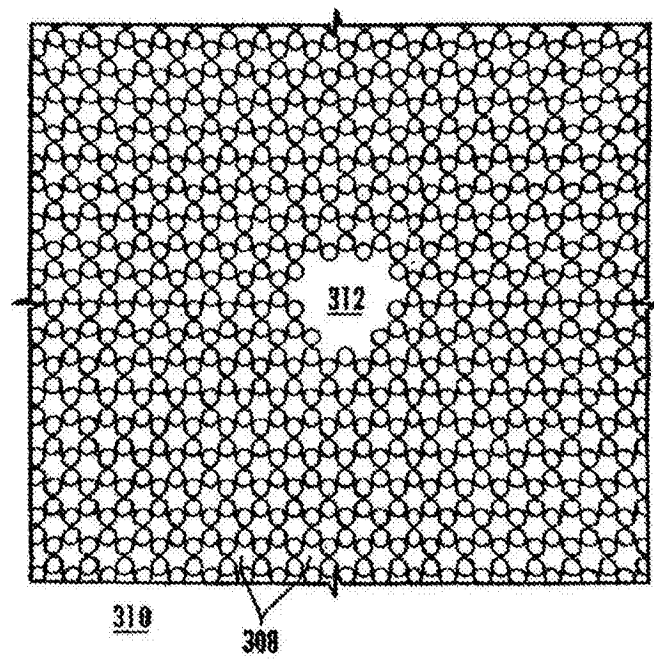


图 3

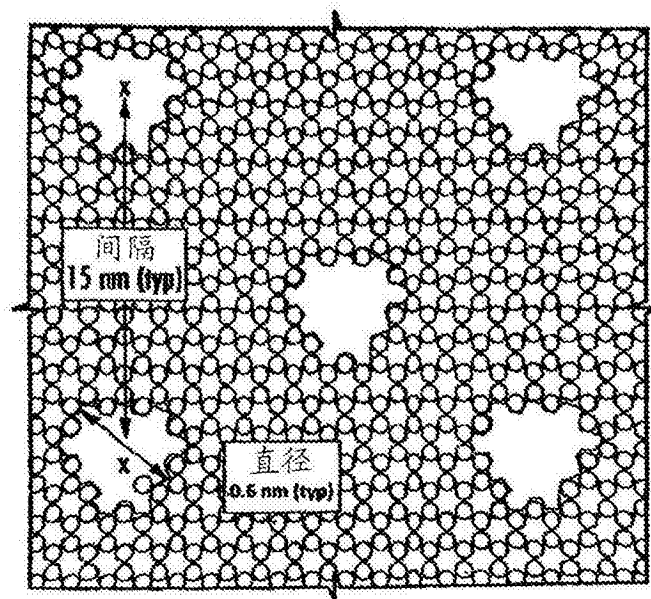


图 4

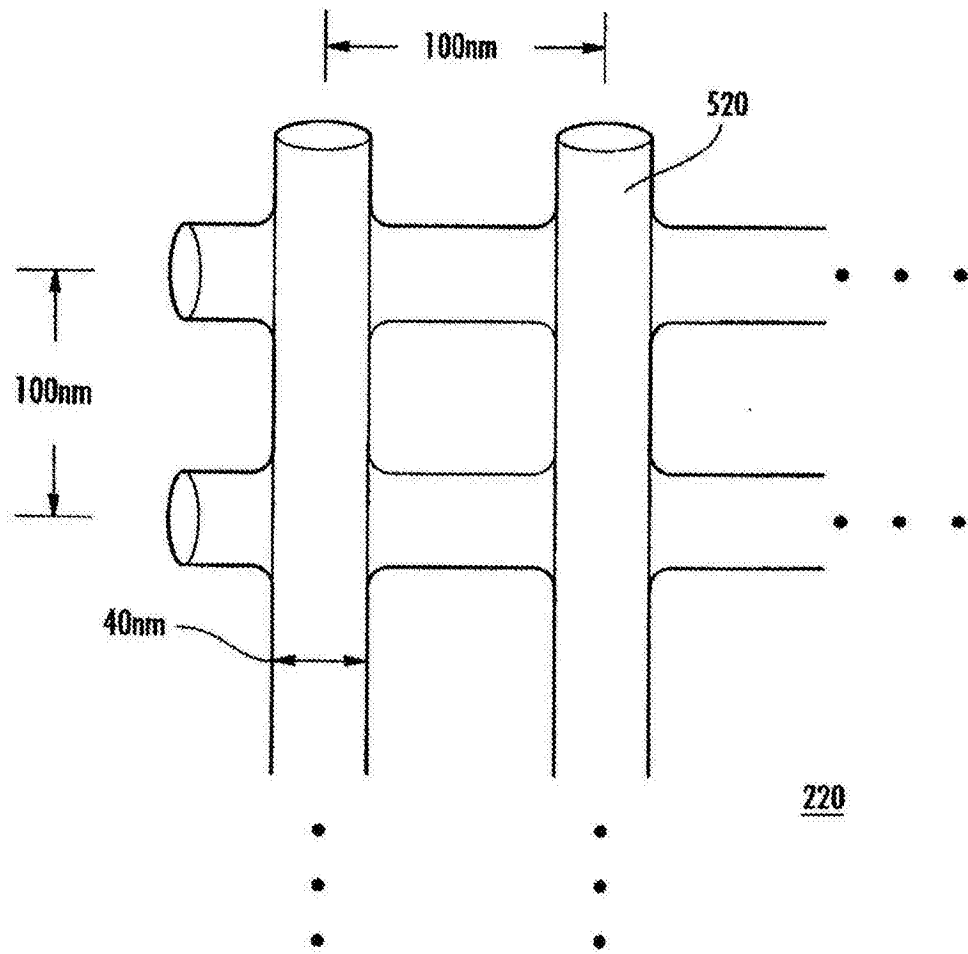


图 5

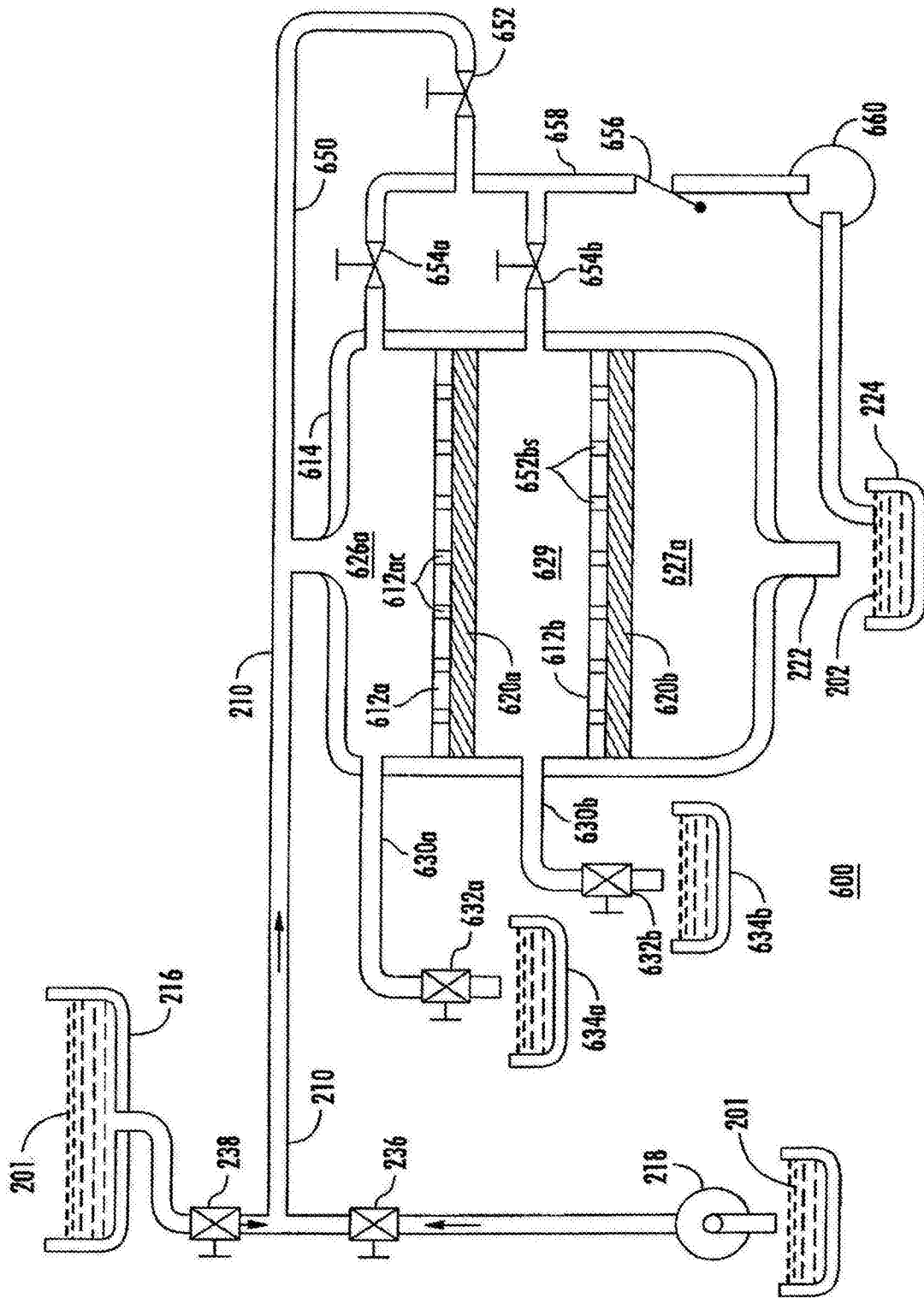


图 6

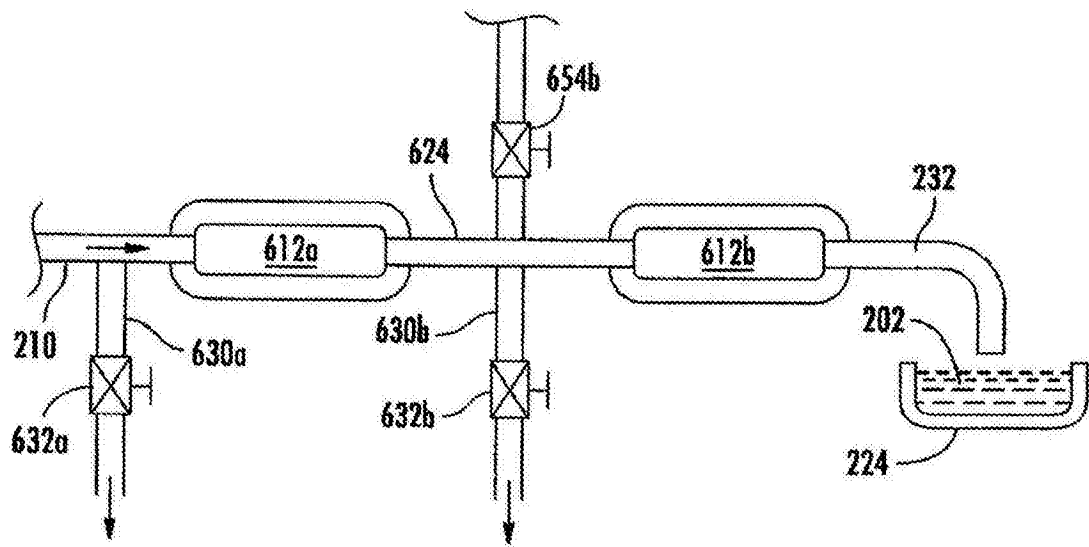


图 7

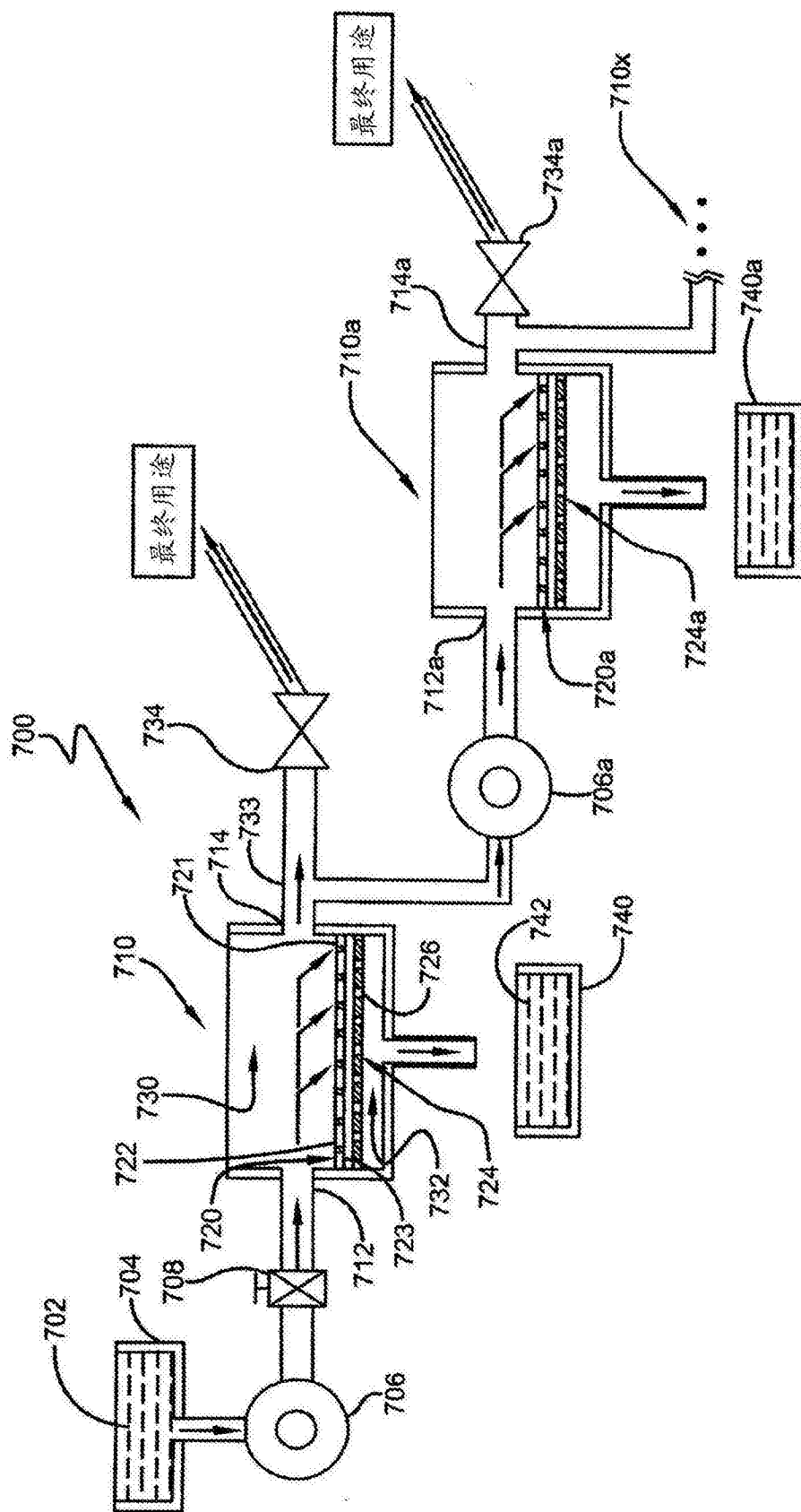


图 8